

Способ снижения пределов обнаружения неметаллических включений в металлических сплавах при их определении методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением

Д.Н. Бокк^{1, 2*}, В.А. Лабусов^{1, 2, 3}

¹Институт автоматики и электрометрии СО РАН,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, д. 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»,
Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, д. 1

³Новосибирский государственный технический университет,
Российская Федерация, 630073, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, д. 20

*Адрес для переписки: Бокк Дмитрий Николаевич E-mail: bokk@vmk.iae.nsk.su

Поступила в редакцию 28 октября 2016 г., после доработки 11 ноября 2016 г.

Определение в сталях и сплавах содержания неметаллических включений и их распределения по размерам регламентировано выполнять трудоемкими и длительными металлографическим или электролитическим методами. Сейчас для решения этих задач развивается и начинает успешно применяться метод атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением и анализом спектров единичных искровых импульсов. Данный режим измерения уже реализован на промышленных спектрометрах с регистрацией интенсивностей спектральных линий фотоумножителями. Применение линейных твердотельных детекторов излучения вместо фотоэлектронных умножителей открывает новые возможности для снижения пределов обнаружения включений и определения их химического состава за счет информативности зарегистрированных спектров. Поиску новых алгоритмов обработки данных спектров посвящена настоящая работа. Для снижения пределов обнаружения в работе предложено использовать фон вокруг спектральной линии в качестве внутреннего стандарта. Для получения формы фона реализован способ фильтрации спектров, содержащих вспышки интенсивности спектральных линий. Использование фона в качестве внутреннего стандарта позволило снизить среднеквадратическое отклонение интенсивности спектральной линии в ее зависимости от времени на 10-50 %. Для снижения погрешности определения концентрации растворенной доли элемента предложено применять дополнительный интегральный спектр, соответствующий растворенному содержанию элемента. Эти решения приводят к снижению пределов обнаружения неметаллических включений и погрешностей определения концентраций растворенной и нерастворенной долей элемента.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ, спектрометры, многоэлементные твердотельные детекторы, линейки детекторов, неметаллические включения, анализ сталей и сплавов.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2016, vol. 20, no. 4, pp. 286-293

DOI: 10.15826/analitika.2016.20.4.005

A method of reducing the limits of detection of non-metallic inclusions in metal alloys during their determination by spark optical emission spectroscopy

D.N. Bock^{1, 2*}, V.A. Labusov^{1, 2, 3}

¹Institute of Automation and Electrometry, SB RAS,
1 Academician Koptug ave, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

²VMK-Optoelektronika, 1 Academician Koptug ave, Novosibirsk, 630090, Russian Federation

³Novosibirsk State Technical University, 20 K. Marksa ave, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

*Corresponding author: Dmitrii N. Bock, E-mail: bokk@vmk.iae.nsk.su

Submitted 28 October 2016, received in revised form 11 November 2016

The determination of non-metallic inclusions and their size distribution in steels and alloys is regulated to be performed by the time-consuming optical or scanning electron microscopy methods. However, the development of pulse discrimination analysis – optical emission spectroscopy (PDA-OES) has made the on-line determination of inclusions possible. This technique is implemented with the industrial spectrometers registering the spectral lines' intensities by photomultipliers (PMTs). Using the linear solid-state radiation detectors instead of PMTs provides more information about spectra which opens up new possibilities to reduce the inclusions' limits of detection and determine their chemical composition. This paper is devoted to the search for the new single-spark spectra-processing algorithms to use with the linear solid-state detectors based spectrometers. To reduce the inclusions' detection limits, it is proposed to use the background near the spectral line as an internal standard. Filtering spectral line intensity peaks containing spectra was implemented to determine the background shape. Using the background as an internal standard allowed us to reduce the spectral line intensities' standard deviation in the pulsogram (time dependence of spectral line intensity) by 10-50 %. To lower the errors, it was suggested to determine the dissolved content of an element by complementary integral spectrum. These decisions led to lower limits of detection for non-metallic inclusions and lower errors in element soluble/insoluble concentration determination.

Keywords: PDA-OES, solid-state linear optical detectors, non-metallic inclusions, analysis of steels and alloys.

Введение

В настоящее время атомно-эмиссионная спектрометрия с искровым возбуждением и анализом спектров единичных искровых импульсов является основным методом, обладающим достаточной экспрессностью для проведения производственного контроля содержания неметаллических включений в металлах и сплавах. По сравнению с традиционными металлографическими и электролитическими методами определения содержания неметаллических включений она обладает рядом ограничений [1], таких как отсутствие возможности локализации включений, определения их морфологии и размеров кластеров, завышенные пределы обнаружения включений определенного химического состава при наличии большого количества мелких включений такого состава, ограничения в определении химического состава включений. Кроме того, диапазон размеров, определяемых данным методом включений, существенно уже, чем в металлографии. Тем не менее, спектрометрия с искровым возбуждением и анализом спектров единичных искровых импульсов успешно применяется для экспрессного определения содержания неметаллических включений рядом ведущих производителей стали и продолжает развиваться [2]. Поэтому снижение пределов обнаружения неметаллических включений является актуальной задачей: чем ниже предел обнаружения включений, тем точнее можно определять концентрации растворенной и нерастворенной долей элемента. Одно из решений этой задачи, по нашему мнению, заключается в использовании внутреннего стандарта.

Применение внутреннего стандарта при определении содержания неметаллических включений методом атомно-эмиссионной спектрометрии с искровым возбуждением и анализом спектров единичных искровых импульсов не является общепринятой

практикой, в отличие от обычного, интегрального эмиссионного спектрального анализа. В литературе [3] указывается, что использовать внутренний стандарт необходимо с осторожностью. Однако, в качестве критерия адекватности применения внутреннего стандарта, приводится только наличие корреляции между интенсивностями спектральных линий аналита и основы. Обычно под использованием внутреннего стандарта применительно к определению содержания включений понимают применение в качестве аналитического сигнала отношения интенсивностей спектральной линии аналита к соответствующим интенсивностям спектральной линии основы, но существует и другой прием [2], основанный на вычислении массы вещества, испаренной каждой отдельной искрой. В этом случае градуировочные графики строятся как зависимость интенсивности спектральной линии элемента от его испаренной массы, а не концентрации. Такой подход, при наличии каналов регистрации и градуировочных графиков для всех элементов, содержащихся в образце, позволяет вычислять вариации испаренной массы от искры к искре и применять эти данные в качестве внутреннего стандарта. Но этот прием не универсален, и, даже при наличии возможности его применения, не всегда даёт положительный результат [2]. Поэтому существует необходимость в более надёжном внутреннем стандарте для определения включений.

Цель настоящей работы – снижение пределов обнаружения неметаллических включений и погрешностей определения концентраций растворенной и нерастворенной долей элемента в металлических сплавах. Для более точного определения формы фона предложена фильтрация спектров, содержащих вспышки. Для снижения пределов обнаружения неметаллических включений предложено использовать фон в качестве внутреннего стандарта. Для снижения погрешности опреде-

ления концентрации растворенной доли элемента предложено использовать дополнительный интегральный спектр.

Постановка задачи

В работе [4] показана возможность применения для определения содержания включений спектрометра на основе линейных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) вместо традиционно используемых фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Для этого на основе вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт», построенного по схеме Пашена-Рунге, была создана экспериментальная установка. Эта установка задействована и в настоящей работе. Спектрометр оснащен продуваемым аргоном штативом, искровые разряды формируются с помощью генератора «Шаровая молния» ШМ-250, который позволяет с высокой точностью задать форму разряда. В качестве системы регистрации используется быстродействующий многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС) на основе линеек фотодетекторов БЛПП-2000. Начало времени экспозиции МАЭС синхронизовано с искровым импульсом генератора ШМ-250. Для обработки данных в дополнение к программному пакету «Атом», была разработана программа в среде Matlab.

Применение линейных ТДИ вместо ФЭУ позволяет определить форму контура спектральной линии и уровень фона в её окрестности в спектре каждого искрового разряда. Эти преимущества можно использовать для расширения возможностей определения включений с помощью спектрометрии с искровым возбуждением. В результате одного измерения получается последовательность из 3000 спектров (время измерения – 10 с, включая обжиг, на который уходит первая тысяча искр, частота искрового генератора – 400 Гц), соответствующих отдельным искровым разрядам. Чтобы определить концентрации растворенной и нерас-

творенной долей элемента и размеры отдельных включений, содержащих этот элемент, необходимо рассчитать интенсивности аналитической линии элемента в каждом спектре последовательности и получить зависимость интенсивности этой линии от времени (рис. 1). Интенсивности спектральной линии, которые соответствуют растворенному содержанию элемента, распределены по закону Гаусса [5]. Если искра попадает во включение, которое содержит рассматриваемый элемент, появляется вспышка интенсивности спектральной линии данного элемента. Значения интенсивности линии, которые превышают границу определения $\bar{I} + 3\sigma$, считаются вспышками, порожденными неметаллическими включениями. Причем значения средней интенсивности \bar{I} и среднеквадратического отклонения (СКО) σ относятся к интенсивностям спектральной линии, которые соответствуют растворенному содержанию элемента. Для того чтобы вычислить СКО и \bar{I} , необходимо исключить вспышки из зависимости интенсивности от времени. Сделав предположение о химическом составе включений на основе априорных сведений об образце и корреляций всплесков спектральных линий различных элементов, можно определить размеры отдельных включений с применением той же градуировочной зависимости, которая используется для интегрального анализа. Наиболее полное описание алгоритмов для определения содержания включений, применяющихся в коммерческих приборах, можно найти в [2].

В [4] для обработки последовательностей спектров, вычисления интенсивности спектральной линии и фона в задаче определения неметаллических включений применялся стандартный алгоритм программы «Атом» – «Базовый». Этот алгоритм определяет уровень фона по нескольким отсчетам (диодам), лежащим в окрестности спектральной линии. Форма фона при этом заменяется линейной функцией. Такой алгоритм имеет следующие недостатки: во-первых, он не использует накопленную статистику (несколько тысяч спектров) для вычисления

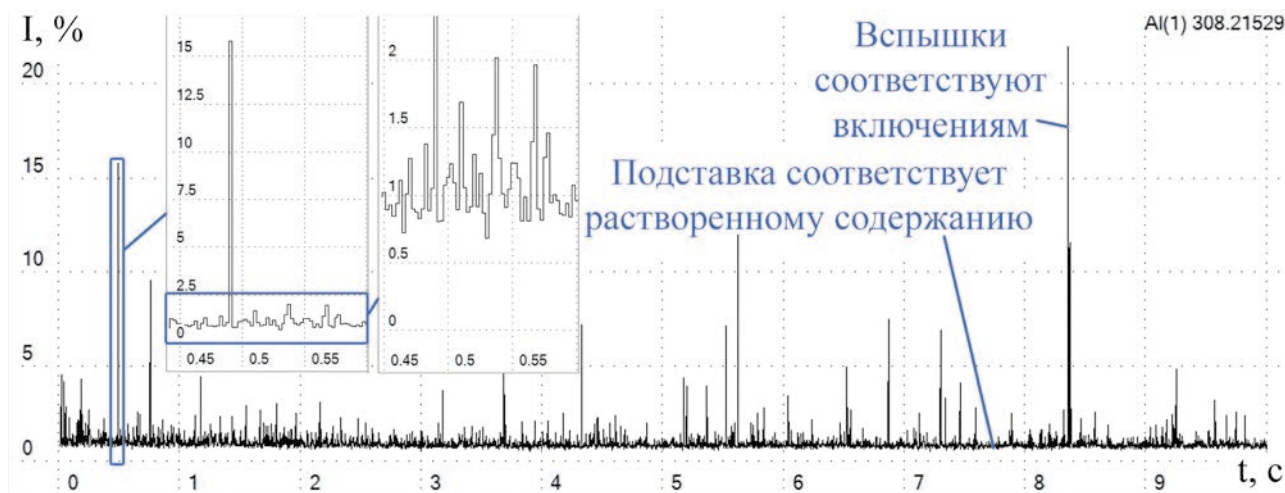


Рис. 1. Зависимость интенсивности спектральной линии алюминия от времени в стандартном образце стали УГ7б

Fig. 1. Aluminum spectral line intensities pulsogram in steel standard sample UG7b

формы фона; во-вторых, уровень фона вычисляется по небольшому и фиксированному количеству диодов (обычно 2-6), что может привести к увеличению погрешности вычисления фона.

В программе «Атом» существует алгоритм «Расширенный», который разработан для обработки последовательностей спектров в задаче сцинтилляционного анализа геологических проб [6]. Этот алгоритм лишен упомянутых недостатков, поэтому было решено использовать его и для определения содержания неметаллических включений. Алгоритм «Расширенный» маскирует спектральные линии в каждом спектре последовательности $F(\lambda, t)$, а оставшиеся точки участвуют в определении последовательности фонов $B(\lambda, t)$. Пробелы на месте спектральных линий аппроксимируются линейной функцией, форма фона определяется усредненным по времени фоном $B(\lambda)$. Уровень фона изменяется от спектра к спектру, поэтому для каждого спектра индивидуально подбирается множитель, в результате произведения которого на усредненный по времени фон $B(\lambda)$ и будет получаться искомый фон.

Фильтрация спектров, содержащих вспышки, для определения формы фона

Когда искра попадает во включение, увеличиваются интенсивности спектральных линий элементов, входящих в его состав. Кроме того, матрица в испарённом объёме вещества, содержащем включение, может отличаться от матрицы образца в отсутствие включений. Отличия в химическом составе матрицы могут исказить форму фона в спектре, поэтому было предложено при определении усредненной формы фона не учитывать спектры, в которых есть вспышки. Чаще всего это не будет играть существенной роли, потому что количество вспышек обычно мало по сравнению с количеством зарегистрированных спектров (100-200 вспышек на

3000 спектров). Но в случае, когда их много, этот подход позволит обнаружить больше мелких вспышек за счёт более корректного определения фона.

В приведённом на рис. 2 примере без фильтрации спектров для определения фона было обнаружено 650 вспышек, относительное среднеквадратическое отклонение (ОСКО) интенсивностей линии, соответствующих растворенной части, составило 53 %. После применения фильтрации обнаружено 655 вспышек и это ОСКО снизилось до 50 %. В последовательностях спектров других образцов с меньшим количеством вспышек (проверено на полусотне измерений) этот прием практически не влияет на результат. Фильтрация фона даёт преимущество при большом количестве вспышек с высокой интенсивностью. Таким образом, этот подход более универсален и лучше соответствует теоретической модели.

Применение фона в качестве внутреннего стандарта

В случае регистрации спектров с помощью спектрометра на основе линейных ТДИ существует возможность учёта уровня фона в непосредственной близости от спектральной линии. Это сказывается на результатах применения внутреннего стандарта. В работе [4] было отмечено, что даже при наличии корреляции между интенсивностями линий аналита и основы, нет уверенности в том, что использование отношения интенсивностей линий аналита к интенсивностям линии основы в качестве аналитического сигнала не приводит к возникновению ложных вспышек за счёт низких значений интенсивности линии основы, которые могут быть вызваны дефектами на поверхности или в толще образца.

Было замечено, что уровень фона изменяется пропорционально изменению интенсивностей спектральных линий аналитов и основы. Чтобы понять, почему так происходит, рассмотрим про-

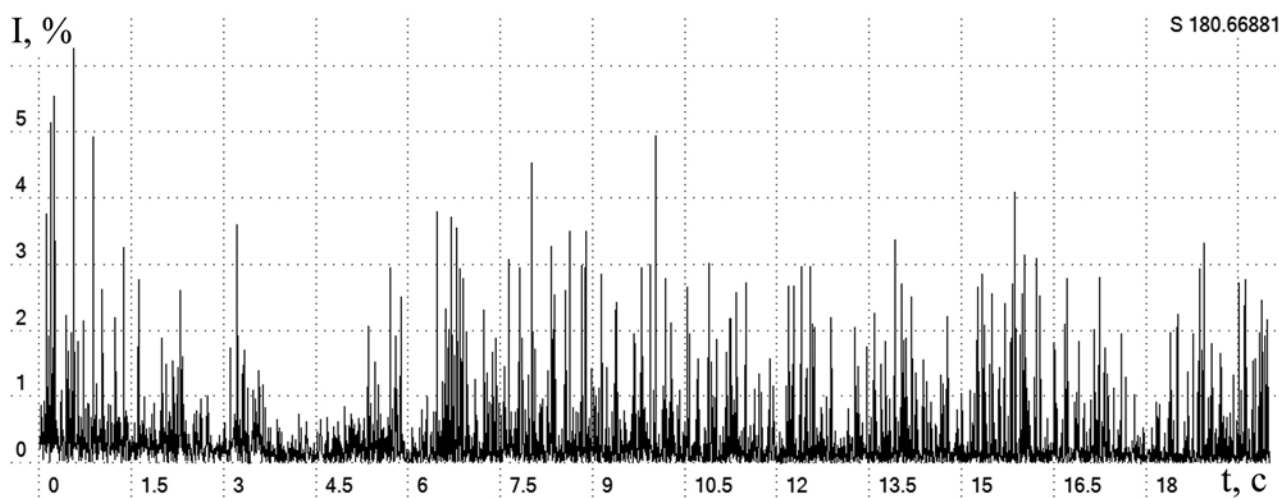


Рис. 2. Зависимость интенсивности спектральной линии серы от времени в образце сплава на основе магния
Fig. 2. Sulphur spectral line intensities pulsogram in magnesium alloy sample

цесс обсыхания образца. При попадании искры в поверхность пробы происходит ряд сложных процессов [7], в результате которых некоторое количество вещества пробы испаряется и попадает в плазму разряда, где и происходит возбуждение атомов пробы. Излучение, порожденное таким образом, направляется оптической системой в спектрометр, где раскладывается в спектр и регистрируется фотодетекторами. Интенсивность спектральной линии элемента зависит от количества атомов этого элемента, которые попали в плазму разряда и от температуры плазмы. Уровень фона в свою очередь складывается из нескольких составляющих: рекомбинационного излучения, неразрешенных спектральных линий, сплошного спектра теплового излучения, рассеянного излучения внутри спектрометра и других. На интенсивность спектральной линии и уровень фона влияет множество факторов, таких как геометрические неоднородности поверхности образца и неоднородности состава образца, флуктуации энергии искрового разряда, локальный нагрев пробы, отклонение искры от оптической оси осветительной системы спектрометра и других. На основе упомянутого выше наблюдения о пропорциональности уровня фона и интенсивностей спектральных линий, было сделано предположение, что наибольшее влияние на уровень фона и интенсивности спектральных линий оказывает количество вещества, испаренного за один искровой разряд. Изменения массы вещества, испаренной искровым разрядом, обусловлены локальными неоднородностями формы поверхности образца и колебаниями энергии разряда. Эти флуктуации и приводят к пропорциональному изменению интенсивностей спектральных линий и уровня фона. Поэтому было решено рассмотреть возможность применения уровня фона в качестве внутреннего стандарта.

Простейший подход, то есть деление интенсивностей спектральной линии аналита на соответствующий уровень фона не дал существенных результатов. Кроме того, в случае простого деления не исключена опасность получения неадекватных значений при экстремально низких или высоких уровнях фона, который является делителем. Следовательно, необходимо было искать другие варианты, и в итоге этого поиска был реализован следующий алгоритм.

Результатом работы алгоритма «Расширенный» [6] является получение зависимости интенсивности спектральной линии $I(t)$ из разности $F(\lambda, t) - B(\lambda, t)$, где $F(\lambda, t)$ – зарегистрированная последовательность спектров, а $B(\lambda, t)$ – последовательность фонов, рассчитанных по этим спектрам. Далее, с помощью итерационного алгоритма определяются спектры, в которых присутствуют вспышки, то есть спектры, в которых интенсивность спектральной линии превышает пороговый уровень в три СКО: $I(t_n) > \bar{I} + 3\sigma$. Затем суммируются все спектры, которые

не содержат вспышки, и отдельно фоны этих спектров, в результате чего получается интегральный спектр $F_s(\lambda)$, соответствующий растворенному содержанию элемента, и фон к этому спектру $B_s(\lambda)$.

Последовательность спектров $S(\lambda, t)$, рассчитанная с применением внутреннего стандарта и содержащая только вспышки линии элемента, находящегося в нерастворенном виде, определяется отклонением $F(\lambda, t)$ от спектра, соответствующего растворённому содержанию элемента $F_s(\lambda)$. При этом учитываются изменения массы вещества, испаренной искрой: если бы каждая искра испаряла столько же вещества пробы, сколько испарила рассматриваемая отдельная искра, спектр $F_s(\lambda)$ изменился бы соответствующим образом. Поэтому при вычислениях к этому спектру применяется масштабирующий коэффициент:

$$S(\lambda, t) = F(\lambda, t) - k(t) \cdot F_s(\lambda).$$

Поскольку в спектрах отдельных искр изменение интенсивности спектральной линии пропорционально изменению уровня фона, набор коэффициентов $k(t)$ определяется отношением уровня фона в отдельно взятом спектре к уровню фона в интегральном спектре, соответствующем растворенному содержанию $B_s(\lambda)$:

$$k(t) = \frac{\sum_{\lambda=\lambda_1}^{\lambda_{N_\lambda}} \frac{B(\lambda, t)}{B_s(\lambda)}}{N_\lambda},$$

где N_λ – количество отсчетов (диодов) в рассматриваемом участке спектра. Рассчитывать фон во всем спектральном диапазоне не имеет смысла, т. к. на интенсивность линии влияет только фон в непосредственной близости от нее – учет спектра целиком приведет к неоправданным затратам вычислительных ресурсов. Обычно для того, чтобы получить достаточное количество отсчетов фона, хватает $N_\lambda = 40$.

Далее с помощью полученной последовательности $S(\lambda, t)$ вычисляется зависимость интенсивностей спектральной линии $I_{IS}(t)$, в которой снижено СКО интенсивностей за счёт применения внутреннего стандарта. Поскольку в зависимости $I_{IS}(t)$ содержатся только вспышки, для определения размеров отдельных включений необходимо прибавить к ней значение интенсивности, рассчитанное по спектру $F_s(\lambda)$ и соответствующее растворенному содержанию элемента.

Алгоритм был проверен на полусотне измерений и различных спектральных линиях в спектрах, полученных в результате этих измерений. Применение алгоритма приводит к снижению СКО интенсивности спектральной линии в ее зависимости от времени на величину от 10 до 50 %. Однако было замечено, что применение алгоритма для расчёта зависимости интенсивностей аналитической спектральной линии углерода (193 нм) от времени при-

водит к ухудшению характеристик сигнала, что связано с необычным поведением фона в окрестности этой линии. Применение алгоритма к другой линии углерода (133.5 нм) даёт положительный результат.

На рис. 3 приведена зависимость интенсивностей спектральной линии алюминия от времени, рассчитанная с помощью алгоритма «Расширенный» (а) и та же зависимость после применения внутреннего стандарта (б). Видно, что за счёт применения внутреннего стандарта, ОСКО сигнала снизилось более чем в полтора раза, что привело к увеличению количества зарегистрированных всплесков в 8 раз.

Применение фона в качестве внутреннего стандарта приводит к снижению СКО интенсивностей спектральной линии, благодаря чему снижается предел обнаружения всплесков, а значит – неметаллических включений. Чрезмерно низкие значения интенсивности спектральной линии, возникшие из-за снижения количества испаренного искрой вещества, в результате применения внутреннего стандарта перестают выделяться из общего фона. В предложенном алгоритме отсутствует опасность появления чрезмерно завышенных или заниженных значений в выходном сигнале, так как отсутствует прямое отношение интенсивностей спектральной линии аналита к интенсивностям спектральной линии основы или к уровню фона.

Определение концентрации растворенной доли элемента по дополнительному интегральному спектру

Важная задача при анализе содержания неметаллических включений – определение концентрации растворённой доли элемента в образце. Обычно эта концентрация находится по среднему значению интенсивностей спектральной линии в спектрах, соответствующих растворённому содержанию элемента, и градуировочной зависимости. При таком подходе и общую концентрацию элемента приходится определять не по интегральному спектру, а по средней интенсивности спектральной линии в ее зависимости от времени. Если интенсивность спектральной линии аналита достаточно высока, разницы в результатах такого расчёта концентрации и расчета по интегральному спектру наблюдаться не будет. Однако при низких содержаниях элемента спектральная линия сливается с шумом в отдельных спектрах, но отчетливо видна в интегральном спектре (рис. 4). Это может привести к неправильному определению концентрации элемента за счёт влияния шумов на определение фона и интенсивности спектральной линии в отдельных спектрах. Поэтому было предложено путём сложения спектров, в которых отсутствуют всплески, вычислять

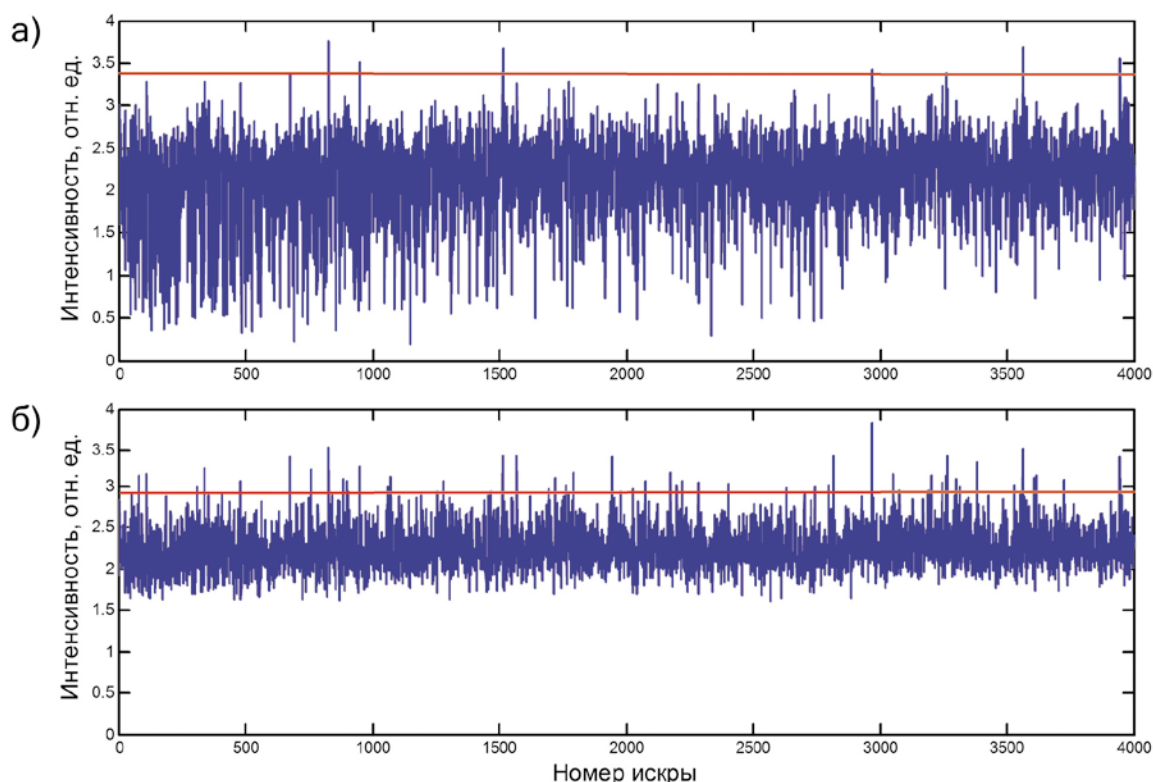


Рис. 3. Зависимость интенсивностей спектральной линии алюминия от времени в стандартном образце стали 129-4, рассчитанная с помощью алгоритма «Расширенный» (а), та же зависимость после применения внутреннего стандарта (б)

Fig. 3. Aluminum spectral line intensities pulsogram in steel standard sample 129-4 calculated using the “Extended” algorithm (a) and the same pulsogram after applying the internal standard (b)

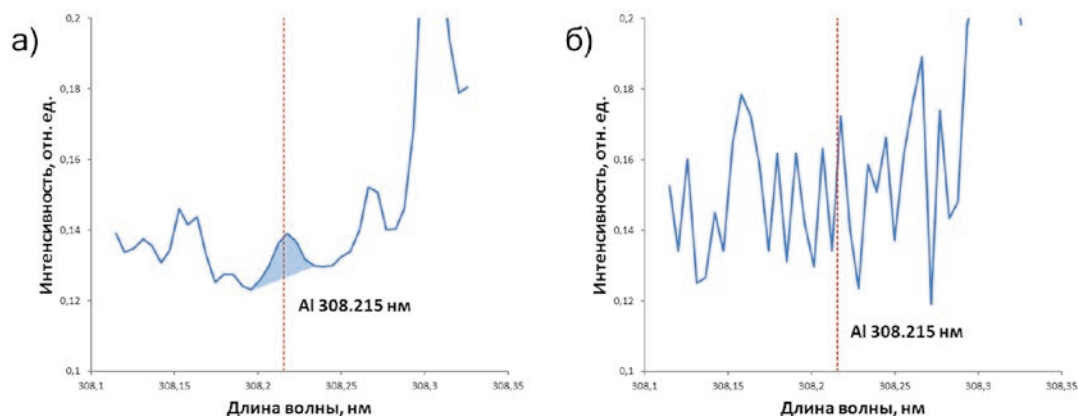


Рис. 4. а – участок интегрального спектра в окрестности линии алюминия; б – участок отдельного спектра, рожденного одним искровым разрядом, в окрестности линии алюминия

Fig. 4. а – Integral spectrum fragment in the neighborhood of the aluminum spectral line; б – Single-spark spectrum fragment in the neighborhood of the aluminum spectral line

дополнительный интегральный спектр $F_s(\lambda)$, который будет соответствовать растворённому содержанию элемента, и определять концентрацию растворённой доли по интенсивности спектральной линии в этом спектре.

Так, в образце рельсовой стали, согласно измерениям на искровых спектрометрах «ARL iSpark 8860», «OBLF QSG750-II» и газовому фракционному анализу, содержится 29-30 ppm алюминия, из которых 3-5 ppm содержится в нерастворённом виде, то есть в неметаллических включениях. Этот образец был проанализирован на экспериментальной установке. Определение концентраций проводилось двумя способами. С использованием зависимости интенсивности аналитической спектральной линии алюминия от времени получена общая концентрация алюминия 49 ppm, из них 2.6 ppm в нерастворённом виде. По интегральному и дополнительно интегральному спектрам – общая концентрация алюминия 30.5 ppm, из них 4 ppm в нерастворённом виде, что существенно ближе к значениям, полученным на указанных приборах.

Заключение

Исключение при расчёте формы фона спектров, содержащих вспышки спектральной линии аналита, снижает погрешность определения фона и, следовательно, пределы обнаружения включений. Применение дополнительного интегрального спектра, соответствующего растворённому содержанию, позволяет снизить погрешности определения концентраций растворённой и нерастворённой долей элемента.

Использование фона в окрестности спектральной линии в качестве внутреннего стандарта приводит к снижению среднеквадратичного отклонения интенсивности спектральной линии в ее зависимости от времени на 10-50 %. За счёт этого снижаются пределы обнаружения включений.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Григоровичу Константину Всеволодовичу за предоставление образца рельсовой стали, охарактеризованного по содержанию неметаллических включений.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Grigorovich Konstantin Vsevolodovich for providing the sample of rail steel with characterized non-metallic inclusions content.

ЛИТЕРАТУРА

1. Janis D. A Study of Different Methods for Inclusion Characterization towards On-line use during Steelmaking: Doctoral Thesis. KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2015. 62 pp.
2. EUR 25153 – Process based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (RAMSCI): European commission final report / A. Bengtson [et al.] // Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012. 138 pp. doi:10.2777/58274.
3. Bohlen J.M., Vogeli M. Latest developments in inclusions and steel cleanliness analysis by OES // Proceedings of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries. Luxembourg, 2006. P. 219-223.
4. Бокк Д.Н., Лабусов В.А., Зарубин И.А. Определение неметаллических включений в металлических сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с искровым возбуждением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 92-97.
5. Falk H., Wintjens P. Statistical evaluation of single sparks // Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 1998. Vol. 53. N. 1. P. 49-62.
6. Алгоритм обработки последовательностей спектров для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа / З.В. Семёнов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 135-142.
7. Буравлев Ю.М. Атомно-эмиссионная спектроскопия металлов и сплавов. Донецк: ДонГУ, 2000. 375 с.

REFERENCES

1. Janis D. *A Study of Different Methods for Inclusion Characterization towards On-line use during Steelmaking*. Doctoral Thesis. KTH Royal Institute of Technology, Stockholm, 2015, 62 p.
2. Bengtson A., et al. *EUR 25153 – Process based steel cleanliness investigations and rapid metallurgical screening of inclusions by modern PDA techniques (RAMSCI)*. European commission final report. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 2012, 138 p. doi:10.2777/58274.
3. Bohlen J.M., Vogeli M. Latest developments in inclusions and steel cleanliness analysis by OES. *Proceedings of 7th International Workshop on Progress in Analytical Chemistry in the Steel and Metal Industries*. Luxembourg, 2006, pp. 219-223.
4. Bock D.N., Labusov V.A., Zarubin I.A. [Determination of non-metallic inclusions in metal alloys by spark optical emission spectrometry]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Materials diagnostics], 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 92-97 (in Russian).
5. Falk H., Wintjens P. Statistical evaluation of single sparks // *Spectrochim. Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*. 1998. Vol. 53, no 1, P. 49 – 62.
6. Semenov Z.V., Labusov V.A., Nekliudov O.A., Vashchenko P.V. [Algorithm for processing sequences of spectra for scintillation atomic emission spectral analysis]. *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Materials diagnostics], 2015, vol. 81, no. 1-II, pp. 135-142 (in Russian).
7. Buravlev Iu.M. *Atomno-emissionnaja spektrometrija metallov i splavov* [Atomic emission spectrometry of metals and alloys]. Donetsk, DonGU, 2000. 375 p. (in Russian).